



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 85106957.5

 Anmeldetag: 05.06.85

 Int. Cl.⁴: **E 21 D 9/00**
C 04 B 28/26, C 09 K 17/00
C 08 G 18/38, C 08 G 18/79
C 08 G 18/30
/(C04B28/26, 24:28)

 Priorität: 06.06.84 DE 3421085

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 08.01.86 Patentblatt 86/2

 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

 Anmelder: KVT Kunststoffverfahrenstechnik GmbH & Co.
 Bünnerhelfstrasse 6-8
 D-4600 Dortmund(DE)

 Anmelder: F. Willich GmbH & Co.
 Bünnerhelfstrasse 6-8
 D-4600 Dortmund(DE)

 Erfinder: Hilterhaus, Karl-Heinz
 Rotdornstrasse 34
 D-4504 Georgsmarienhütte(DE)

 Erfinder: Norkus, Hans KVT Kunststoffverfahrenstech.
 GmbH &
 Bünnerhelfstrasse 6-8
 D-4600 Dortmund 70(DE)

 Vertreter: Vossius Vossius Tauchner Heunemann Rauh
 Siebertstrasse 4 P.O. Box 86 07 67
 D-8000 München 86(DE)

 Verfahren zum Verfestigen und Abdichten von Kohle und/oder Gebirgs-, Erd- oder Ziegelformationen im Bergbau, Tunnelbau und in der Bauindustrie.

 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Verfestigen und Abdichten von Kohle und/oder Gebirgs-, Erd- oder Ziegelformationen, z.B. im Bergbau, Tunnelbau oder in der Bauindustrie durch Umsetzung von Polyisocyanaten und wäßrigen Alkalisilikatlösungen in Gegenwart eines die Trimerisierung des Polyisocyanates aktivierenden Katalysators. Der Katalysator wird in einer Menge von 5,5 bis 14,5 mMol pro Mol NCO-Gruppen im Reaktionsgemisch eingesetzt. Durch Einbringen des Reaktionsgemisches in die zu verfestigende Kohle oder Gebirgs-, Erd- oder Ziegelformation und Aushärten werden infolge des Aufbaus eines "interpermeated networks" aus anorganischem und organischem Polymerisat hervorragende Verfestigungsergebnisse erzielt.

EP 0 167 003 A1

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 86 · PHONE: (089) 47 40 75
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29 453 VOPAT D

- 1 -

u.Z.: T 782EP
Case: KVT 02 EP

5. Juni 1985

KVT Kunststoffverfahrenstechnik GmbH & Co. und
F. Willich GmbH & Co.
4600 Dortmund

Verfahren zum Verfestigen und Abdichten von Kohle und/oder
Gebirgs-, Erd- oder Ziegelformationen im Bergbau, Tunnel-
bau und in der Bauindustrie

Zum Verfestigen und Abdichten von geologischen und geschüt-
teten Gesteins- und Erdformationen wurden im Untertage-Koh-
lebergbau in sehr großem Umfang Polyurethansysteme verwen-
det, vgl. "Glückauf" (1968), S. 666 - 670; "Glückauf"
(1977), S. 707 - 711; "Bergbau" (1977), S. 124 - 129;
DE-PS 17 58 185 und DE-PS 17 84 458.

1 Polyurethansysteme eignen sich aber nicht in wasserführenden Gebirgsformationen, da Wasser mit Polyisocyanat reagiert und damit das stöchiometrische Verhältnis der Reaktionspartner entscheidend gestört wird. Darüber hinaus
5 bildet sich aus Wasser und Polyisocyanat vorzugsweise Polyharnstoff, der in Spalten und Rissen des Gebirges nicht haftet.

Ein weiterer Nachteil der Verwendung von Polyurethan im
10 Kohlenbergbau ist die leichte Brennbarkeit des ausgehärteten Produktes.

Ein Verfahren zum Verfestigen und Abdichten von geologischen und geschütteten Gesteins- und Erdformationen sowie
15 Kohle, bei dem von der Umsetzung von Polyisocyanaten mit Wassergläsern Gebrauch gemacht wird, ist aus der DE-A-29 08 746 bekannt. Bei diesem bekannten Verfahren werden Wasserglaslösungen und Polyisocyanate innig miteinander vermischt und diese Emulsion in der zu verfestigenden Formation aushärten gelassen.
20

In dem bekannten Verfahren werden der Mischung bis zu 2 Gewichtsprozent aus der Polyurethanchemie bekannte Beschleuniger, vorzugsweise metallorganische Verbindungen,
25 wie z.B. Dibutylzinndilaurat oder tert.-Amine, wie z.B. Triäthylamin, zugesetzt. Ferner werden auch bekannte Treibmittel, wie z.B. Aceton, Methylenchlorid, Monofluor-trichlormethan, Dichlordifluormethan und Butan in Mengen

30

35

- 1 bis zu 30 Gewichtsprozent, bezogen auf Polyisocyanat/Was-
serglaslösungs-Gemisch eingesetzt. Schließlich werden der
Mischung Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Poly-
isocyanaten reaktionsfähigen Gruppe, vorzugsweise Polyole,
5 in einer Menge bis zu 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die
Wasserglaslösung, zugesetzt.

Das aus der DE-A- 29 08 746 bekannte Verfahren führt je-
10 doch wegen der unzureichenden physikalischen Eigenschaften
und mechanischen Festigkeit der entstehenden Organomine-
ralprodukte nicht zu einer befriedigenden Verfestigung
der Kohle bzw. Gebirgsformation. Bekannte nicht expandier-
te Reaktionsprodukte aus Polyisocyanat und Wasserglas er-
15 reichen nur eine unzureichende Biegezugfestigkeit nach
2 Stunden bei 50°C. Auch nach 8 Tagen erreichen sie nicht
die Werte der Biegezugfestigkeit entsprechender rein or-
ganischer Produkte (Polyurethane), die ihr Härtemaximum
nach etwa 4 Stunden erreichen, dann aber nicht mehr härter
20 werden. Kürzere Abbindungszeiten sind bei Polyurethan-
systemen zwar möglich, im Hinblick auf die exotherme Re-
aktion jedoch kritisch, da sie zur Selbstentzündung eines
Kohleflözes führen können.

25 Bei näherer Betrachtung von Reaktionssystemen, bestehend
aus Wasserglaslösungen und NCO-gruppenhaltigen Präpara-
tionen erkennt man die Schwierigkeiten der Rezepturge-
staltung. Einerseits muß der komplizierte chemische Reak-
tionsablauf verarbeitungstechnisch beherrschbar gemacht
30 werden, andererseits muß das Endprodukt ganz bestimmten
Anforderungen entsprechen. Die oft diametral auseinander-
strebenden Anforderungen sind nur unzulänglich auf einen
Nenner zu bringen. Sie schränken bisher den Einsatz preis-
günstiger Wasserglaslösungen in Organo/Anorgano-Systemen
35 erheblich ein.

1 In Reaktionssystemen, die ein Polyisocyanat und eine wäß-
rige Wasserglaslösung enthalten, kann ein stöchiometri-
sches NCO/OH-Verhältnis nicht erreicht werden, so daß die
Reaktion unkontrollierbar fortschreitet. Es kann nicht
5 erwartet werden, daß das Polyisocyanat in irgendeiner
Weise zu einem tragenden organischen Polymergerüst aufge-
baut wird. Die Reaktion von Polyisocyanat in Wasserglas-
lösungen ist deshalb nur insofern von technischem
Interesse, als durch die Reaktion von R-NCO und Wasser
10 gasförmiges CO_2 freigesetzt wird, das als Härter und Koa-
gulant für das Wasserglas angesehen werden kann. Das aus
dem Polyisocyanat entstehende niedermolekulare Harnstoff-
produkt bleibt als harter Füllstoff im mineralischen
Gefüge des Wasserglases feinstkörnig verteilt liegen.

15
Ein weiteres Problem ergibt sich aus dem Überschuß an gas-
förmigem CO_2 bei praktischer Rezepturgestaltung. So wird
schon in der DE-A-17 70 384 auf die Notwendigkeit, das
stöchiometrische Verhältnis der Reaktanten möglichst ein-
20 zuhalten, hingewiesen. Ein Weg, wie dies zu erreichen sei,
wird jedoch nicht aufgezeigt.

Bei stöchiometrischem Verhältnis ist außerdem lediglich
an das Verhältnis R-NCO/OH gedacht worden. An die Bedeu-
25 tung eines - wie auch immer definiertes - Reaktionsver-
hältnisses $\text{Me}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{CO}_2$ ist nicht gedacht worden. Weiter-
gehend wird außerdem darauf hingewiesen, daß bei höherem
Polyisocyanatanteil die Reaktion sehr schnell wird und
dabei auch zum Aufschäumen neigt. Diese Fakten schränken
30 die Verwertung der nach obiger Schrift erhältlichen Pro-
dukte in erheblichem Umfang ein.

Aus dem Formenbau, bei dem Formen aus Sand und Natrium-
wasserglas hergestellt werden, ist bekannt, daß ein Über-
35 schuß an gasförmigem CO_2 zur Härtung des Wasserglases die

- 1 Stabilität der Formmasse negativ beeinflußt. Dies ist ein Effekt, wie er sich durch hohen Überschuß von Polyisocyanat in einer Reaktionsmischung mit Wasserglas ergibt.
- 5 In der DE-A-24 60 834 wird dem Reaktionsgemisch Wasserglaslösung/Polyisocyanat ein Katalysator zugesetzt, der in an sich bekannter Weise Polyisocyanat trimerisieren kann. Das dort beschriebene Verfahren dient jedoch ausschließlich zur Herstellung von Organomineralschäumen.
- 10 Im Hinblick auf die Katalysatormenge findet sich in der DE-A-24 60 834 keine gezielte Lehre; in den Beispielen werden bei Verwendung von 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol als Katalysator und Polyphenolpolymethylenpolyisocyanat mit einem NCO-Gruppengehalt von etwa 28 % etwa 18 bis 36 mMol dieser Verbindung pro Mol NCO-Gruppen eingesetzt. Bei anderen Katalysatoren bzw. Polyisocyanaten ist das Verhältnis noch erheblich größer.
- 20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Verfestigen und Abdichten von Kohle und/oder Gebirgs-, Erd- oder Ziegelformationen, z.B. im Bergbau, Tunnelbau und in der Bauindustrie, durch Umsetzung von Polyisocyanaten und wäßrigen Alkalisilikatlösungen in
- 25 der zu verfestigenden Kohle oder Gebirgs-, Erd- oder Ziegelformationen zu schaffen, das unter den herrschenden Bedingungen in möglichst kurzer Zeit zu einer befriedigenden Verfestigung der betreffenden Formation führt.
- 30 Diese Aufgabe wird durch den überraschenden Befund gelöst, daß man durch den Einsatz einer definierten Menge von bestimmten Katalysatoren, bezogen auf die Menge der vorhandenen NCO-Gruppen, zu einem Organomineralprodukt gelangen kann, in dem ein organisches Gerüst und ein anorganisches Gerüst dreidimensional ineinander verwoben sind
- 35 und zwar so, daß bei der Reaktion keine Volumenexpansion

1 stattfindet und deshalb das Endprodukt als dichtes hoch-
festes "interpermeated" oder "interpenetrated network"
vorliegt, das die Kohle oder die Gebirgs-, Erd- oder
Ziegelformation in hervorragender Weise verfestigt.

5

Bei Zusatz einer definierten Menge eines Polyisocyanat-
Trimerisierungskatalysators zu dem Reaktionsgemisch aus
Polyisocyanat und Wasserglaslösung wird einerseits die-
jenige Menge an gasförmigem CO_2 entwickelt, die für die
10 optimale Härtung des anorganischen Teils des Gemisches
benötigt wird, während andererseits auch in ausreichen-
dem Maß Trimerisierung des Polyisocyanats erreicht wird,
um ein organisches Gerüst aufzubauen. Damit entsteht ein
ineinander verwobener anorganischer und organischer drei-
15 dimensional Körper, der hervorragende mechanische
Festigkeit aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zum Ver-
festigen und Abdichten von Kohle und/oder Gebirgs-, Erd-
20 und Ziegelformationen durch Umsetzung von Polyisocyana-
ten und wäßrigen Alkalisilikatlösungen in der zu verfe-
stigenden Kohle oder Gebirgs-, Erd- oder Ziegelformation,
das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in
Gegenwart eines die Trimerisierung des Polyisocyanates
25 aktivierenden Katalysators durchführt und den Katalysator
unter Berücksichtigung von Zusammensetzung und Menge -
relativ zur Polyisocyanatmenge - der wäßrigen Alkalisili-
katlösung in derartiger Menge pro Mol NCO-Gruppen im Re-
aktionsgemisch einsetzt, daß bei der Umsetzung ineinander
30 verwobene Netzwerke aus anorganischem und organischem
Polymerisat entstehen.

Es wurde gefunden, daß in überraschender Weise Polyiso-
cyanate in wäßriger, alkalischer SiO_2 -haltiger Lösung zum
35 wesentlichen Teil zur Trimerisierung angeregt werden kön-
nen. Dabei wird die NCO/Wasserreaktion weitgehend unter-

1 drückt, so daß eine durch die Rezepturgestaltung steuerba-
re Menge an gasförmigem CO_2 entsteht, welches optimal zur
Reaktion mit dem Wasserglas verwendet wird. Während der
Reaktion bauen sich gleichzeitig zwei ineinander verwobe-
5 ne Polymergerüste auf.

Im ersten Reaktionsschritt reagiert ein Teil des Polyiso-
cyanates mit dem Wasser zu Polyharnstoff unter Abspaltung
von gasförmigem CO_2 . Das in situ entstandene CO_2 reagiert
10 augenblicklich mit dem Me_2O -Anteil der Wasserglaslösung
zu $\text{Me}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Me ist ein Alkalimetall, insbesondere
Natrium oder Kalium). Durch Bindung von Me_2O aus der Was-
serglaslösung wird der SiO_2 -Anteil zur Polykieselsäure-
bildung angeregt. Bei der Reaktion werden erhebliche Wär-
15 memengen frei, so daß in der nächstfolgenden Stufe ein
bestimmter weiterer Teil des Polyisocyanates die Trimeri-
sierungsreaktion eingehen kann. Ersttrimerisierte Produk-
te erfahren ihrerseits mindestens teilweise eine weitere
Trimerisierung, so daß sich ein verzweigtes hochmolekula-
20 res Polymergerüst aufbauen kann.

In der beiliegenden Zeichnung zeigt Fig. 1 die Beziehung
zwischen dem Molverhältnis Katalysator/NCO-Gruppen im Re-
aktionsgemisch und der Biegezugfestigkeit der Produkte,
25 und Fig. 2 die Beziehung zwischen dem Molverhältnis
 NCO/SiO_2 im Reaktionsgemisch und der Biegezugfestigkeit
der Produkte.

Im Verfahren der Erfindung wird bereits nach kurzer Zeit
30 eine hervorragende Klebewirkung zwischen Umsetzungspro-
dukt von Polyisocyanat und Wasserglas einerseits und der
Kohle, Gebirgs- oder Erdformation andererseits erreicht.
Die Biegezugfestigkeit der verfestigten Formation er-
reicht bereits nach etwa 2 Stunden Werte, die bei übli-
35 chen Polyurethanverfahren erst nach etwa 4 Stunden er-
reichbar sind. Dabei stellt es einen besonderen Vorteil

1 des erfindungsgemäß verwendeten Systems dar, daß sich die
Härte der verfestigten Formation im Laufe der Zeit stetig
weiter erhöht. So wurde beispielsweise nach 90 Stunden
ein Wert von etwa 10 N/mm^2 für die Biegezugfestigkeit ge-
5 messen.

Überraschenderweise läßt sich das Verfahren der Erfindung
auch in feuchten oder wasserhaltigen Formationen durchfüh-
ren, ohne daß die Aushärtung durch das Umgebungswasser un-
10 günstig beeinflußt wird. Sogar unter Wasser oder bei-
spielsweise im Schwemmsand ist nach dem Verfahren der Er-
findung ein hartes Produkt mit der zu verfestigenden For-
mation erhältlich, das keinerlei Entmischungstendenzen
zeigt.

15 Das Verfahren der Erfindung eignet sich deshalb insbeson-
dere zur Anwendung im Bergbau zur Verfestigung von Kohle
und Gestein, zur Anwendung im Tunnelbau zur Verfestigung
von Gestein und Erde, sowie allgemein in der Bauindustrie
20 zur Verfestigung und Konsolidierung von Gestein und Zie-
gel, z.B. bei der Altbausanierung.

Das Umsetzungsprodukt des Verfahrens der Erfindung ist
wegen seines hohen Anteils an anorganischen Stoffen im
25 Vergleich zu organischen Verfestigungsmitteln vermindert
brennbar. Beim Schweltest im Quarzrohr entwickelt es we-
niger toxische Dämpfe. Das Material zeigt auch ausreichen-
den elektrischen Widerstand, so daß eine elektrostatische
Aufladung nicht stattfindet. Eine Herabsetzung der Selbst-
30 entzündungstemperatur wird beim Vermischen von staubförmig-
em Umsetzungsprodukt mit Kohlestaub nicht bewirkt.

Das im Verfahren der Erfindung eingesetzte System weist
überdies Vorteile im Hinblick auf die Gebrauchshygiene
35 auf: die als Katalysator eingesetzten Stoffe verbleiben
in Suspension und ergeben im Vergleich zu den bisher häu-

1 fig benutzten Aminen, wie Triäthylendiamin und Organometallverbindungen, wie Dibutylzinndilaurat, praktisch keine Geruchsbelästigung und Gesundheitsgefährdung.

5 Die notwendigen Bestandteile des Reaktionsgemisches, das im Verfahren der Erfindung verwendet wird, sind eine Wasserglaslösung, ein Polyisocyanat und ein Katalysator, der sich zur Trimerisierung von Polyisocyanaten eignet. Zur Erzielung von befriedigenden Verfestigungen muß das Mol-
10 verhältnis Katalysator/NCO-Gruppen in genau definierten Grenzen festgelegt werden.

Im Verfahren der Erfindung können die auf dem Fachgebiet üblicherweise benutzten wäßrigen Alkalisilikatlösungen
15 eingesetzt werden, beispielsweise die in der EP-B-0 000579 und in der DE-A-24 60 834 beschriebenen Wasserglaslösungen. Wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und geringen Viskosität sind Natriumwassergläser bevorzugt.

20 Bevorzugt eingesetzt werden Natriumwassergläser mit verhältnismäßig hohem Feststoffgehalt, der günstigerweise im Bereich von etwa 40 bis 60, insbesondere etwa 46 bis 52 Gewichtsprozent anorganische Feststoffe liegt. Theoretisch sind auch höherkonzentrierte Wasserglaslösungen verwendbar und im Sinne der Erfindung einsetzbar. Wegen der
25 allzuhohen Viskosität und der daraus sich ergebenden Verarbeitungsschwierigkeiten haben solche Wasserglaslösungen jedoch keine praktische Bedeutung.

30 Das Molverhältnis von SiO_2 zu Me_2O in der eingesetzten Wasserglaslösung ist vorzugsweise verhältnismäßig hoch und liegt günstigerweise im Bereich von etwa 2,09 bis 3,44. Besonders bevorzugt ist ein Bereich von etwa 2,48 bis 3,17, insbesondere 2,70 bis 2,95.

- 1 Durch einen Me_2O -Gehalt innerhalb des vorstehend angegebenen Bereiches wird der Aufbau des dreidimensionalen anorganischen Kieselsäuregerüsts begünstigt.
- 5 In einem Bereich, bei dem der Me_2O -Anteil kleiner als angegeben ist, liegt ein hochviskoses und deshalb verarbeitungstechnisch schwieriges Wasserglas vor. Es genügen schon kleinste Mengen an Reaktions- CO_2 um das Wasserglas zum Ausfällen zu bringen. Vermischungsinhomogenitäten
- 10 führen dabei zu Produkten mit unzureichenden Eigenschaften.
- In einem Bereich, bei dem das Me_2O -Verhältnis den angegebenen Bereich wesentlich überschreitet, wird zur vollständigen Aushärtung des Wasserglasanteils in einer Re-
- 15 zeptur ein hoher Anteil von Reaktions- CO_2 benötigt. Dieser ist aber nur durch Verminderung der Menge des Trimerisierungsproduktes erhältlich. Damit wird das Verhältnis Harnstoffprodukt/Trimerisierungsprodukt zur Harnstoffseite hin verschoben, wobei im Endprodukt der darin verstär-
- 20 kende Trimerisierungsproduktanteil vermindert ist. Dies führt ebenfalls zu unzureichenden Verfestigungen.

Zusammensetzung und Menge des verwendeten Wasserglases müssen bei der Festlegung der Katalysatormenge berücksichtigt

25 werden, um optimale Festigkeit des Produktes zu erzielen. Hervorragende Verfestigungsergebnisse werden im Verfahren der Erfindung insbesondere dann erhalten, wenn das Polyisocyanat und die Wasserglaslösung in einem Molverhältnis NCO/SiO_2 von 0,8 bis 1,4, vorzugsweise von 0,85 bis 1,15,

30 eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Molverhältnis NCO/SiO_2 von etwa 1,0.

Wie bereits erwähnt, wird die Verwendung konzentrierter Wasserglaslösungen bevorzugt, um einen zu großen Wasserge-

35 halt der Produkte zu vermeiden, der ihre Festigkeitseigenschaften nachhaltig negativ beeinflussen würde. Bei zu

1 starker Verdünnung des Reaktionsgemisches kann außerdem
die freigesetzte Wärmemenge für die Einleitung der Tri-
merisierungsreaktion unzureichend sein. Die Untergrenze
des Wasserglasanteils ist durch die Tatsache vorgegeben,
5 daß seine Menge zum Aufbau des anorganischen Gerüsts aus-
reichen muß. Dazu sind mindestens etwa 0,2, vorzugswei-
se mindestens etwa 0,5 Gewichtsteile Wasserglas pro Ge-
wichtsteil Polyisocyanat erforderlich. Die Obergrenze des
zulässigen Wasserglasanteils ist bei gegebener Wasserglas-
10 zusammensetzung dann erreicht, wenn die freigesetzte Men-
ge CO_2 nicht mehr ausreicht, den Me_2O -Anteil des Wasser-
glases zu binden. Genauso wie bei zu hohem Wassergehalt
ist dann eine vollständige Aushärtung nicht mehr möglich.
Bei Verwendung von Natronwasserglas 48/50 mit einem Mol-
15 verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ von etwa 2,85 liegt die Obergrenze
des Wasserglasgehaltes beispielsweise bei etwa 1,6 bis
1,7 Gewichtsteile Wasserglas pro Gewichtsteil Polyisocya-
nat. Die angegebenen Grenzwerte können sich bei Wasserglä-
sern mit anderer Zusammensetzung etwas verschieben.

20

Im Verfahren der Erfindung können die üblicherweise auf
dem Fachgebiet eingesetzten Polyisocyanate verwendet wer-
den, beispielsweise die in der EP-B-0000579 und in der
DE-A-24 60 834 genannten Verbindungen. Geeignet sind
25 ferner auch NCO-Voraddukte, wie sie von der Herstellung
von Polyurethanen bekannt und in der DE-A-24 60 834 be-
schrieben sind.

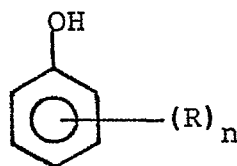
Bevorzugt werden im Verfahren der Erfindung Polyisocyana-
30 te, die leicht eine Trimerisierungsreaktion zum Aufbau
eines dreidimensionalen organischen Gerüsts eingehen
können. Dies sind Verbindungen, die möglichst keine
sterische Hinderung der an der Umsetzung beteiligten
NCO-Gruppen aufweisen. Ein spezielles Beispiel für ein
35 solches, sterisch nicht gehindert Polyisocyanat ist
4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (auch in Form des Phosgenie-

1 rungsproduktes von Anilin-Formaldehyd-Kondensaten
(rohes MDI)).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisocyanate haben vor-
5 zugsweise einen Gehalt an NCO-Gruppen von etwa 10 bis
55 %, bezogen auf die Masse des Polyisocyanats. Besonders
bevorzugt sind Polyisocyanate mit einem NCO-Gruppen-Ge-
halt von etwa 24 bis 36, insbesondere 28 bis 32 Gewichts-
10 prozent. Ein geringerer Anteil an NCO-Gruppen im Polyiso-
cyanat erschwert den Aufbau eines dreidimensionalen orga-
nischen Gerüsts. Andererseits wird bei einem höheren
NCO-Gehalt leicht zu viel gasförmiges CO₂ freigesetzt, was
zu einer Überhärtung des anorganischen Teils des Produk-
tes führen kann.

15 Die dritte, im Verfahren der Erfindung notwendige Kompo-
nente ist ein Katalysator, der die Trimerisierung der Po-
lyisocyanatkomponente zu katalysieren vermag. Geeignet
sind die aus der Polyurethan-Chemie bekannten Trimerisie-
20 rungskatalysatoren, die vorzugsweise tertiäre Amine und
Aminoalkohole sind. Spezielle Beispiele für geeignete Tri-
merisierungskatalysatoren sind 2,4,6-Tris-(dimethylamino-
methyl)-phenol, sowie andere Mannichbasenprodukte mit
dem Strukturelement

25



30 in dem R einen Rest der Formel $\text{—CH}_2\text{—N} \begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$ bedeutet;
n einen Wert von 1 bis 3 hat und die Reste R sich in o-
oder p-Stellung befinden. Die Reste R₁ und R₂ sind gleich
oder verschieden und bedeuten C₁₋₄-Alkylreste, vorzugs-
35 weise Methylgruppen, oder C₁₋₄-Hydroxyalkylreste, vorzugs-
weise Hydroxymethylgruppen.

- 1 Selbstverständlich können auch Gemische der vorstehend
genannten Katalysatoren eingesetzt werden.

5 Das Molverhältnis von Katalysator zu NCO-Gruppen im Reak-
tionsgemisch ist im Verfahren der Erfindung kritisch, da
nur in einem verhältnismäßig engen Bereich ausgezeichnete
Verfestigungsergebnisse erhalten werden können. Es be-
stimmt sich unter Berücksichtigung von Zusammensetzung und
Menge des eingesetzten Wasserglases nach folgenden Ge-
sichtspunkten:

- a) Die Katalysatormenge muß ausreichen, um die für den
Aufbau des organischen Gerüsts erforderliche Trimeri-
sierungsreaktion zu katalysieren.
- 15 b) Die Katalysatormenge darf nicht so groß sein, daß eine
unkontrollierte, stark exotherme Reaktion abläuft, da
diese wegen zu starker CO_2 -Entwicklung und auch Ver-
dampfung von Wasser zu einem Aufschäumen des Reaktions-
gemisches und zu Produkten mit unzugänglicher Festig-
keit führen würde.
- 20 Bei der üblichen und erfindungsgemäß bevorzugten Zusammen-
setzung und Menge der Wasserglaslösung beträgt das Ver-
hältnis 6,0 bis 14,5, vorzugsweise 8,5 bis 13,8 und insbe-
sondere 10,2 bis 13,3 mMol Katalysator pro Mol NCO-Gruppen
im Reaktionsgemisch.

25 Bei einer geringeren Katalysatormenge als dem angegebenen
Bereich findet kein ausreichender Aufbau eines dreidimen-
sionalen polymeren Gerüsts mehr statt. Andererseits führt
eine zu große Katalysatormenge zu einer ungenügenden Här-
tung des anorganischen Teils und als Folge der stark exo-
thermen Reaktion auch zu einer gewissen Expansion des
Produktes.

35 Zur weiteren Kontrolle der Trimerisierungsreaktion kann
ein Cokatalysator mit eingesetzt werden. Dieser kann z.B.
aus einer dreiwertigen Eisenverbindung, wie FeCl_3 , beste-

1 hen, wie sie in den verschiedenen technischen Polyisocya-
naten häufig herstellungsbedingt anzutreffen sind. Selbst-
verständlich sind auch die anderen an sich bekannten Co-
katalysatoren einsetzbar, z.B. Trialkylphosphane wie Tri-
5 methylphospholin, Alkalimetallsalze von Carbonsäuren, wie
Natriumacetat oder Natriummaleat, oder Übergangsmetallver-
bindungen, wie Sb_2O_3 , ZrOCl_2 , SbCl_5 oder CuCl .

Verfestigungen mit besonders günstigen physikalischen
10 Eigenschaften werden im Verfahren der Erfindung dann er-
halten, wenn Polyisocyanat und Wasserglas in derartiger
Menge und Zusammensetzung eingesetzt werden, daß sich das
erläuterte bevorzugte Verhältnis von Katalysatormenge zu
NCO-Gruppen zusammen mit dem ebenfalls erläuterten bevor-
15 zugten Verhältnis NCO/SiO_2 einstellt und außerdem der Ka-
talyator in derartiger Menge vorliegt, daß die entwickel-
te CO_2 -Menge gerade zur vollständigen Ausfällung des
 Me_2O -Anteils des Wasserglases ausreicht. Diese Bedingun-
gen sind erfüllt, wenn Gemische zur Anwendung kommen,
20 in denen der Katalysator in einer Menge von 6,0 bis 14,5,
vorzugsweise 8,5 bis 13,8, insbesondere 10,2 bis
13,3 mMol pro Mol NCO-Gruppen vorliegt, das Polyisocyanat
und die Alkalisilikatlösung in einem Molverhältnis
 NCO/SiO_2 von 0,8 bis 1,4, vorzugsweise 0,85 bis 1,15 ver-
25 wendet werden. Das Wasserglas soll die übliche bevorzugte
Zusammensetzung, d.h. einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ von
2,09 bis 3,44, vorzugsweise 2,48 bis 3,17, aufweisen.

Um eine zufriedenstellende Verfestigung der Kohle oder
30 Gebirgs-, Erd- oder Ziegelformation zu erzielen, ist bei
der Umsetzung von Polyisocyanat und Wasserglaslösung die
gleichmäßige Verteilung des Katalysators im Reaktionsge-
misch wünschenswert. Der Katalysator wird üblicherweise
der Wasserglaslösung zugesetzt, wobei jedoch in der be-
35 kannten Praxis keine beständige Dispersion erreicht wer-
den konnte, da sich das Gemisch beim Stehen enthomogeni-
siert.

1 Es wurde nun festgestellt, daß die Tendenz zur Enthomo-
genisierung verringert oder verhindert werden kann, wenn
dem katalysatorhaltigen Gemisch Antimontrioxid zugesetzt
wird. Dadurch kann der Katalysator in dispergierter Form
5 gehalten werden. Dieser Befund ist unabhängig von der
Menge des zugesetzten Katalysators, d.h. die vorteilhafte
Wirkung des Zusatzes von Antimontrioxid tritt nicht nur bei
der Lehre der vorliegenden Erfindung auf, sondern allge-
mein bei Verfahren zur Herstellung von Organomineralpro-
10 dukten aus Polyisocyanaten und Wasserglaslösungen bei
Verwendung von Trimerisierungskatalysatoren. Das Antimon-
trioxid wird in einer Menge von etwa 5 bis 100, vorzugs-
weise 20 bis 50, insbesondere 30 bis 40 Gewichtsprozent,
bezogen auf die Katalysatormenge eingesetzt.

15 Im Verfahren der Erfindung ist der Zusatz eines Treibmit-
tels zum Reaktionsgemisch grundsätzlich nicht erforder-
lich. Je nach der genauen Rezepturgestaltung und den übr-
igen Bedingungen der Reaktion kann jedoch dem Gemisch eine
20 genau dosierte, geringe Menge an Treibmittel zugesetzt
werden, die jedoch nicht ausreichend ist, um eine Expan-
dierung des Produktes bei der Polymerisation zu bewirken.

Dazu eignen sich flüchtige Substanzen, die bei Raumtem-
25 peratur flüssig sind und während der Umsetzung des Wasser-
glases mit dem Polyisocyanat infolge der dabei freiwerden-
den Wärme verdampfen. Beispiele für geeignete flüchtige
Substanzen sind Monofluortrichlormethan, Dichlordifluor-
methan und Trichlortrifluoräthan.

30 Die zugesetzte Menge an flüchtiger Substanz beträgt vor-
zugsweise höchstens 3,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die
Gesamtmasse des Reaktionsgemisches. Besonders bevorzugt
ist ein Gehalt des Reaktionsgemisches an flüchtiger Sub-
35 stanz von 1 bis 2,8 Gewichtsprozent. Ein derart geringer
Zusatz bewirkt keine Expandierung (Aufschäumen) des Pro-

- 1 duktes während der Umsetzung. Vielmehr entweicht die flüch-
tige Substanz praktisch vollständig in der Anfangsphase
der Umsetzung aus dem Reaktionsgemisch und hinterläßt da-
bei einzelne Hohlräume und Kanäle, die die im Reaktionsge-
5 misch verbleibende Alkalicarbonatlösung aufnehmen können.
Dieser Mechanismus trägt mit zu dem außerordentlichen Ver-
festigungsergebnis der Erfindung bei. Ein nennenswertes
Aufschäumen des Umsetzungsproduktes wird im Verfahren der
Erfindung bewußt vermieden, da nur kompakte Verfestigungs-
10 produkte die gegebenenfalls herrschenden Gebirgsdrücke
auffangen können. Die Produkte bleiben aber noch so weit
elastisch, daß sie die üblichen Gebirgsbewegungen im mm-Ber-
reich mitmachen können.
- 15 Dem Reaktionsgemisch können ferner keimbildende und stabi-
lisierende Stoffe zugesetzt werden. Geeignete keimbilden-
de Stoffe sind beispielsweise feinzerteilte Feststoffe, wie
Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, gegebenenfalls zusammen
mit Zinkstearat, oder amorphe Kieselsäuren oder Metallsili-
20 kate. Davon wird als Keimbildner das aus der kolloidalen
Wasserglaslösung ausfallende Siliciumdioxid bevorzugt.

Geeignete Stabilisatoren sind Silikonöle auf der Basis von
Polysiloxanen. Sie können in einer Menge von etwa 0,5 bis
25 2, insbesondere 0,8 bis 1,4 Gewichtsprozent, bezogen auf
die Gesamtmasse des Reaktionsgemisches, zugesetzt werden.

Je nach den gewünschten Eigenschaften der Verfestigung und
den herrschenden Bedingungen können dem Reaktionsgemisch
30 noch weitere Zusätze einverleibt werden. Hierzu gehören
beispielsweise organische Verbindungen, die gegenüber Iso-
cyanatgruppen reaktionsfähige Reste aufweisen. Beispiele
dafür sind Polyole, wie Polyester- und Polyätherpolyole,
sowie Phosphonatester, z.B. Tri- β -chloräthyl- oder -isopro-
35 pyl-phosphonat, die in der Polyurethan-Chemie bekannt
sind. Die Polyole sollen in ihrer Menge derart begrenzt

1 sein, daß ihr Zusatz den Aufbau eines dreidimensionalen
organischen und eines damit verwobenen anorganischen Ge-
rüstet nicht stört. Zweckmäßigerweise wird der Zusatz an
Polyol oder Phosphonatester deshalb auf höchstens 2 bis
5 45, vorzugsweise 10 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf
die Isocyanatkomponente, begrenzt.

Zur Verminderung der Entflammbarkeit können dem Reaktions-
gemisch flammhemmende Stoffe zugesetzt werden. Hierfür
10 eignen sich die in der Kunststoffchemie bekannten flamm-
hemmenden oder flammverzögernden Stoffe, wie Phosphate und
Borate. Die Menge an flammhemmenden Stoffen kann im Be-
reich von 2 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Iso-
cyanatkomponente, liegen.

15 Dem Reaktionsgemisch können ferner Zuschlags- und Füllstof-
fe zugesetzt werden, die eine weitere Verstärkung des Pro-
duktes bewirken. Beispielsweise für geeignete Füllstoffe
sind Diatomeenerde, Aluminiumoxidhydrat, Magnesiumsilikat,
20 Asbestpulver, Kreide, Asbestfasern und Glasfasern. Die Men-
ge der zugesetzten Füllstoffe richtet sich in erster Linie
nach der Viskosität des Gemisches. Sie liegt vorzugsweise
im Bereich von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das
Gewicht der eingesetzten Wasserglaslösung.

25 Nach Wunsch können dem Reaktionsgemisch auch Pigmente oder
Farbstoffe einverleibt werden.

Im Verfahren der Erfindung werden vorzugsweise zunächst
30 zwei Komponenten A und B hergestellt. Die Komponente (A)
besteht aus der Wasserglaslösung und enthält den Kataly-
sator sowie die Verbindung, die den Katalysator disper-
giert hält, das Polyol, die flammhindernden Zusätze,
Füllstoffe und Farbstoffe. Die Komponente (B) besteht aus
35 dem Polyisocyanat und enthält gegebenenfalls den Cokataly-
sator, sowie gegebenenfalls die flüchtige Substanz und den

- 1 Stabilisator. Auch diese Komponente kann mit den genann-
ten Bestandteilen verträgliche Zuschlags- und Füllstoffe
sowie andere der genannten Zusätze enthalten. Nachdem auch
das als Dispergiermittel für den Katalysator geeignete
5 Antimontrioxid als Cokatalysator brauchbar ist, kann dier-
ser auch in der Komponente (A) enthalten sein.

Sodann werden die Komponenten A und B sorgfältig vermischt.
Die Startzeit der erhaltenen Gemische liegt im allgemeinen
10 zwischen 5 und mehr als 100 Sekunden und ist nach Wunsch
steuerbar. Gegebenenfalls können die Komponenten oder das
Gemisch erwärmt oder gekühlt werden, um die Startzeit den
Erfordernissen anzupassen. Das Gemisch wird in üblicher
Weise, z.B. über Bohrlöcher oder Injektionslanzen, in die
15 zu verfestigende Kohle oder Gebirgs-, Erd- oder Ziegelfor-
mationen eingebracht. Dazu kann Druck angewendet werden.
Die Komponenten des Gemisches können auch in separaten
Behältern von Mehrkammerpatronen untergebracht und nach
deren Einbringen in die Formation durch Zerstörung der
20 Patrone miteinander vermischt werden.

Die Umsetzung des Gemisches beginnt mit der Reaktion von
NCO-Gruppen mit dem Wasser der Wasserglaslösung. Dabei ent-
steht Polyharnstoff und gasförmiges CO_2 . Diese Umsetzung
25 verläuft exotherm und die freiwerdende Wärme führt einer-
seits zur Verflüchtigung der flüchtigen Substanz und
andererseits zum Beginn der Trimerisierung der verbliebenen
NCO-Gruppen unter der Einwirkung des Katalysators. Das
freigesetzte CO_2 seinerseits setzt sich mit dem Me_2O des
30 Wasserglases zu Alkalimetallcarbonat um. Dabei wird dem
Wasserglas die Me_2O -Komponente entzogen und die verblei-
bende Kieselsäure-Komponente bildet im Verlauf der Umset-
zung ein dreidimensionales anorganisches Gerüst, das sich
mit dem gleichzeitig entstehenden organischen Polymerisat
35 zu einem "interpermeated network" großer Festigkeit ver-
bindet und zu hervorragender Verfestigung der behandelten

1 Kohle oder Gebirgsformation führt. Die in den von der ent-
weichenden flüchtigen Substanz hinterlassenen "Kanälen"
zurückbleibende Alkalicarbonatlösung trägt zur Erhöhung
der Festigkeit bei.

5

Im Verfahren der Erfindung läßt sich das aus den Komponen-
ten A und B bestehende Zweikomponentensystem so einstellen,
daß es sich auf den vorhandenen Verpreßeinrichtungen ohne
Änderungen der Anlagen einsetzen läßt. Nach dem Vermischen
10 gehen die Komponenten zunächst vom flüssigen in einen
plastischen Zustand über. Je nach Gebirgsverhältnissen
und der herrschenden Temperatur hält der plastische Zu-
stand länger oder kürzer an, bis das Gemisch schließlich
zu einem harten Material erstarrt.

15 Auch unter ungünstigen Bedingungen, wie z.B. in staubigem,
feuchtem, sogar nassem Gestein entwickelt das Gemisch ein
Maximum an Klebkraft für Kohle und Gestein oder Ziegel.
Durch die besondere Katalyse laufen in dem Gemisch eine
Reihe aufeinander abgestimmter Reaktionen ab, die es be-
20 wirken, daß die flüssigen Komponenten immer zu einem har-
ten, klebenden Endprodukt reagieren.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

25

Die folgenden Beispiele dienen der Prüfung des Einflusses
des Verhältnisses mMol Katalysator/Mol NCO sowie Mol
NCO/Mol SiO_2 auf die Biegezugfestigkeit der Umsetzungs-
produkte.

30

35

1 B e i s p i e l 1

Es wird eine Reaktionskomponente A hergestellt, die folgende Stoffe in den angegebenen Mengen enthält:

5	<u>Bestandteil:</u>	<u>Gew.-%:</u>
	Natronwasserglas 48/50	94,48
	Sb ₂ O ₃	0,58
	2,4,6-Tris-(dimethylamino-	
10	methyl)-phenol	1,50
	Wasser	3,44

Getrennt davon wird eine Reaktionskomponente B aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

15	<u>Bestandteil:</u>	<u>Gew.-%:</u>
	Polyphenylpolymethylen-	
	polyisocyanat mit einem	
	NCO-Anteil von etwa 31 Gew.-%	93,00
20	Trichlorfluormethan	5,00
	Stabilisator	2,00

Beim Vermischen der beiden Reaktionskomponenten in einem Gewichtsverhältnis A:B = 4:3 (11,36 mMol Katalysator pro 25 Mol NCO-Gruppen) setzt nach etwa 1 Minute Gelierung ein. Nach 2 Minuten wird starker Temperaturanstieg beobachtet, und das Gemisch härtet zu einem Organomineralprodukt aus.

30 Zur Bestimmung der Biegezugfestigkeit des Produktes werden zwei Steine im Abstand von 5 mm an den Kopfseiten mit Tesaleinenband fixiert und das Gemisch der Reaktionskomponenten nach intensivem Rühren mit einem Holzstab kurz vor dem Gelieren blasenfrei in den Spalt zwischen den Steinen eingegossen.

35 Die Biegezugfestigkeit des derart geklebten Aufbaus wird
a) nach 2 Std. bei 20°C

- 1 b) nach 2 Std. bei 50°C (Aufbau im Trockenschrank)
c) nach 8 Tagen bei 20°C
gemessen (Biegezuggerät: Chemische Laboratorien für Tonin-
dustrie, Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer, Berlin). Die
5 erhaltenen Werte sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiele 2 bis 5 und
Vergleichsbeispiele 1 und 2

- 10 Die Reaktionskomponenten A und B werden in den in Tabelle I
angegebenen Verhältnissen vermischt. In dieser Tabelle sind
ferner angegeben die mMol Katalysator pro Mol NCO sowie das
Molverhältnis NCO/SiO₂, die sich bei den jeweiligen Mi-
schungsverhältnissen einstellen. Die Biegezugfestigkeiten
15 werden in der in Beispiel 1 angegebenen Weise geprüft.
Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt und in
Fig. 1 als Funktion des Verhältnisses mMol Katalysator/Mol
NCO sowie in Fig. 2 die Funktion des Verhältnisses Mol
NCO/Mol SiO₂ graphisch dargestellt.

20

25

30

35

Tabelle I

Nr.	Beispiel Verhältnis A : B	mMol Katalysator pro Mol NCO	Mol NCO		Biegezugfestigkeit [N/mm ²]		
			Mol SiO ₂	2 h 50°C	2h 20°C	8 Tage 20°C	
1	1,3	11,36	1,00	3,3	0,89	8,10	
2	1,2	10,38	1,10	1,59	0,83	7,05	
3	1,0	8,65	1,32	1,23	0,78		
4	1,5	12,97	0,88	2,07	0,82		
5	1,6	14,4	0,82	0,81	0,80		
Vergl. 1	0,6	5,77	2,20	0,76	0,88	3,8	
Vergl. 2	2,0	17,3	0,66	0,56	0,76		

1 Versuchsbericht 1Konsolidierung eines Kohleflözes in einem Bergwerk

Der folgende Versuchsbericht erläutert die Anwendung des Verfahrens der Erfindung im Kohlebergbau.

5

1. Versuchsbeschreibung1.1 Ort:

Flözmächtigkeit: 5,2 m max.

10 Verhieb: $\leq$ 3 m/dStörungen: Bergepacken zur Kopfstrecke hin
auslaufend.1.1.1 Streb:15 Im Versuchsbereich befand sich durch untergesteckte
Schlechten stark zum Ausböschenden neigende Kohle mit
den sich anschließenden Ausbrüchen.1.1.2 Bandstrecke:20 Vorgesetzter Ort auf Bergepacken (durchschnittliche
Dicke 1m). Saumsicherung durch Verfestigung der Unterbank.1.1.3 Kopfstrecke:25 Saumsicherung (Strecke mit Anhydrit hinterfüllt),
vorgesetzter Stall mittlere Abbaueinwirkung.1.2 Zeit:30 Das Harzen wurde jeweils während der Nachtschicht
durchgeführt.1.3 Anlage:35 Die vorhandene Streb - Harzanlage mit sämtlichen Förderleitungen wurde ohne Abänderung für den Versuch
benutzt.

1 Maschine: Zweikomponenten-Harzpumpe
 Leistung: 15 l/min
 Mischungsverhältnis: 1:1 (volumetrisch)
 Schlauchlänge: ca. 350 m
 5 Schlauch Ø: 13 mm, weiß
 Schlauch Ø: 20 mm, schwarz
 Harzentnahmestelle: Zwischenhähne mit 13 mm
 Abgang im Streb
 Verpreßeinrichtung: Konventionelle Lanze mit
 10 Bohrlochverschluß

1.4 Durchführung

Die zur Verfügung stehenden 171 Kanister zu je 30 l
 Inhalt, wurden in 35 Bohrlöcher wie folgt eingesetzt:

15

Anzahl der Bohrlöcher Bandst. Streb Kopfstr.	Anzahl der Kanister	durchschnittl. Anzahl der Ka- nister je Bohr- loch
---	------------------------	---

20

3	4	-	43	6
6	6	-	52	4,3
4	6	-	65	6,5
-	-	6	12	2
13	16	6	172	4,9
=====				

25

2. Ergebnisse:

Bei der Umstellung der Streb-Harzanlage auf das
 neue Harzgemisch traten keine Schwierigkeiten auf.
 30 Das neue Harz ist hinsichtlich der Fließ- und För-
 dereigenschaften leicht zu verarbeiten. Das Reak-
 tionsverhalten ist dem Anwendungsfall angepaßt; es
 treten nur geringe Mengen an Flüssigharz nach Ab-
 schalten der Pumpe aus dem Gebirge aus. Je nach
 35 Klüftigkeit des Gebirges wurde festgestellt, daß
 das neue Harz im Gebirge lange Fließwege zurück-

- 1 legt und die Verteilung in den Spalten gleichmäßig
ist. Die Klebefähigkeit des Harzes an Kohle und Ge-
stein wird als gut beurteilt.
- 5 Befahrungen vor jeder Nachtschicht zeigten, daß in
allen Fällen nach fortgeschrittenem Abbau der Kohlen-
stoß gerade anstand. Ein Ausböschen wurde nicht mehr
beobachtet. Ebenso traten keine neuen Ausbrüche auf.
Vorangegangene Ausbruchzonen wurden konsolidiert.
- 10 Bemerkenswert ist, daß aufgrund der steinigen Be-
schaffenheit des neuen Harzes verfestigte Brocken
leicht mit dem Abbauhammer zerkleinert werden konn-
ten. Beim Kohlen von Hand z.B. im Stall stellt dies
eine Arbeitserleichterung dar. Weiterhin konnte die
- 15 Lanze jeweils nach dem Verpreßvorgang für Wiederver-
wertung aus dem Gebirge geborgen werden.

Versuchsbericht 2

Konsolidierung einer Beton-Tunnelauskleidung

- 20 In einem, einen vertikalen Betonschacht aufweisenden Tun-
nel mit einem glockenförmigen unteren Ende in einer Tiefe
von 780 m floß Wasser mit einem pH-Wert von etwa 4 in die
Hohlräume hinter der Betonabschirmung in einer Menge von
etwa 20 l/min und verursachte schwere chemische Schädigung
- 25 des Betons.
- Zur Abdichtung der Hohlräume und zum Schutz der Gesteins-
formation vor dem fließenden Wasser wurde in den Beton
eine Anzahl Bohrlöcher vorgetrieben. Jedes Bohrloch wurde
mit einem Verschuß versehen, durch den das Verfestigungs-
- 30 material der Erfindung in die in der Nähe des Bohrlochs
befindlichen Hohlräume gepreßt werden konnte, am Austritt
durch das Bohrloch aber gehindert wurde. Das Einpressen
erfolgte mit einer Hochdruckpumpe mit einer Abgabellei-
stung von 6 - 40 l/min gegen Atmosphärendruck. Die Injek-
- 35 tionseinrichtung gab die Komponenten A und B durch ge-
trennte Schläuche in die Bohrlöcher ab, wo sie durch einen

1 innenliegenden statischen Mischer unmittelbar vor dem Ver-
schluß vermißt wurden. Die Komponenten wurden in einem
Volumenverhältnis von 1:1 eingepreßt. Die Bohrlöcher waren
netzartig in einem Abstand von 5 bis 10 m angeordnet.

5

Durch das Einpressen des reaktiven Gemisches der Erfindung
durch den Mischer und die Bohrlöcher in die länglichen
Spalten und Hohlräume, die damit in Verbindung standen,
bis entweder die Pumpeinheit einen Betriebsdruck über
10 130 bar erreichte oder das Material aus einem benachbarten
Bohrloch austrat, wurde Konsolidierung erreicht.

Die Arbeit wurde in ähnlicher Weise fortgesetzt, bis der
gesamte Hohlraum hinter der Betonabschirmung mit dem Ma-
15 terial der Erfindung gefüllt war. Die Arbeit war nach
2 Tagen beendet. Der Wasserfluß war gestoppt und das Ma-
terial, das nach und nach aufhörte, durch die Betonab-
schirmung zurückzufließen, beendete schließlich jedes
Ausfließen.

20

25

30

35

1

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Verfestigen und Abdichten von Kohle und/
oder Gebirgs-, Erd- oder Ziegelformationen durch Umsetzung
von Polyisocyanaten und wäßrigen Alkalisilikatlösungen in
10 der zu verfestigenden Kohle oder Gebirgs-, Erd- oder Zie-
gelformation, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß man die Umsetzung in Gegenwart eines die Trimerisie-
rung des Polyisocyanates aktivierenden Katalysators
durchführt und den Katalysator unter Berücksichtigung von
15 Zusammensetzung und Menge - relativ zur Polyisocyanatmen-
ge - der wäßrigen Alkalisilikatlösung in derartiger Menge
pro Mol NCO-Gruppen im Reaktionsgemisch einsetzt, daß bei
der Umsetzung ineinander verwobene Netzwerke aus anorgani-
schem und organischem Polymerisat entstehen.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man den Katalysator in einer Menge von 6,0 bis 14,5 mMol
pro Mol NCO-Gruppen einsetzt.

25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man den Katalysator in einer Menge von 8,5 bis 13,8, ins-
besondere von 10,2 bis 13,3 mMol pro Mol NCO-Gruppen ein-
setzt.

30 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, daß man ein Polyisocyanat mit einem Gehalt an NCO-
Gruppen von 10 bis 55 Gewichtsprozent, bezogen auf die
Masse des Polyisocyanats, einsetzt.

35 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
man 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, ein Phosgenierungspro-

- 1 dukt von Anilin-Formaldehyd-Kondensaten (rohes MDI) oder
ein Präpolymerisat davon als Polyisocyanat einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
5 daß man als Präpolymerisat ein Umsetzungsprodukt von rohem
MDI mit glykolgestartetem Polysiloxan mit einer OH-Zahl von
40 bis 200 einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 man eine wäßrige Alkalisilikatlösung mit einem Feststoff-
gehalt von 40 bis 60 Gewichtsprozent einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7, dadurch gekennzeich-
net, daß man eine wäßrige Alkalisilikatlösung mit einem
15 Molverhältnis SiO_2 zu Me_2O von 2,09 bis 3,44, vorzugsweise
von 2,48 bis 3,17 einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, 7 und 8, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man das Polyisocyanat und die Alkalisili-
20 katlösung in einem Molverhältnis NCO/SiO_2 von 0,8 bis 1,4,
vorzugsweise von 0,85 bis 1,15, einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeich-
net, daß man eine flüchtige Substanz in einer Menge von
25 höchstens 3,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmas-
se des Reaktionsgemisches, einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeich-
net, daß man dem den Katalysator enthaltenden Gemisch Anti-
30 montrioxid zusetzt.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeich-
net, daß man zusätzlich mindestens einen die Trimerisie-
rungsreaktion fördernden Cokatalysator einsetzt.

1 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Cokatalysator Trialkylphosphane, Alkalimetall-
salze von Carbonsäuren oder Übergangsmetallverbindungen
wie Sb_2O_3 , ZrOCl_2 , SbCl_5 , CuCl und FeCl_3 einsetzt.

5

14. Verfahren zum Verfestigen und Abdichten von Kohle
und/oder Gebirgs-, Erd- oder Ziegelformationen durch Um-
setzung von Polyisocyanaten und wäßrigen Alkalisilikat-
lösungen in der zu verfestigenden Kohle oder Gebirgs-,
10 Erd- oder Ziegelformation, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Umsetzung in Gegenwart eines die Trimerisierung
des Polyisocyanates aktivierenden Katalysators durch-
führt und (a) den Katalysator in derartiger Menge pro
Mol NCO-Gruppen im Reaktionsgemisch sowie (b) die Alkali-
15 silikatlösung im Hinblick auf ihren SiO_2 -Anteil in derar-
tigem Verhältnis zum NCO im Polyisocyanat einsetzt, daß
bei der Umsetzung ineinander verwobene Netzwerke aus an-
organischem und organischem Polymerisat entstehen.

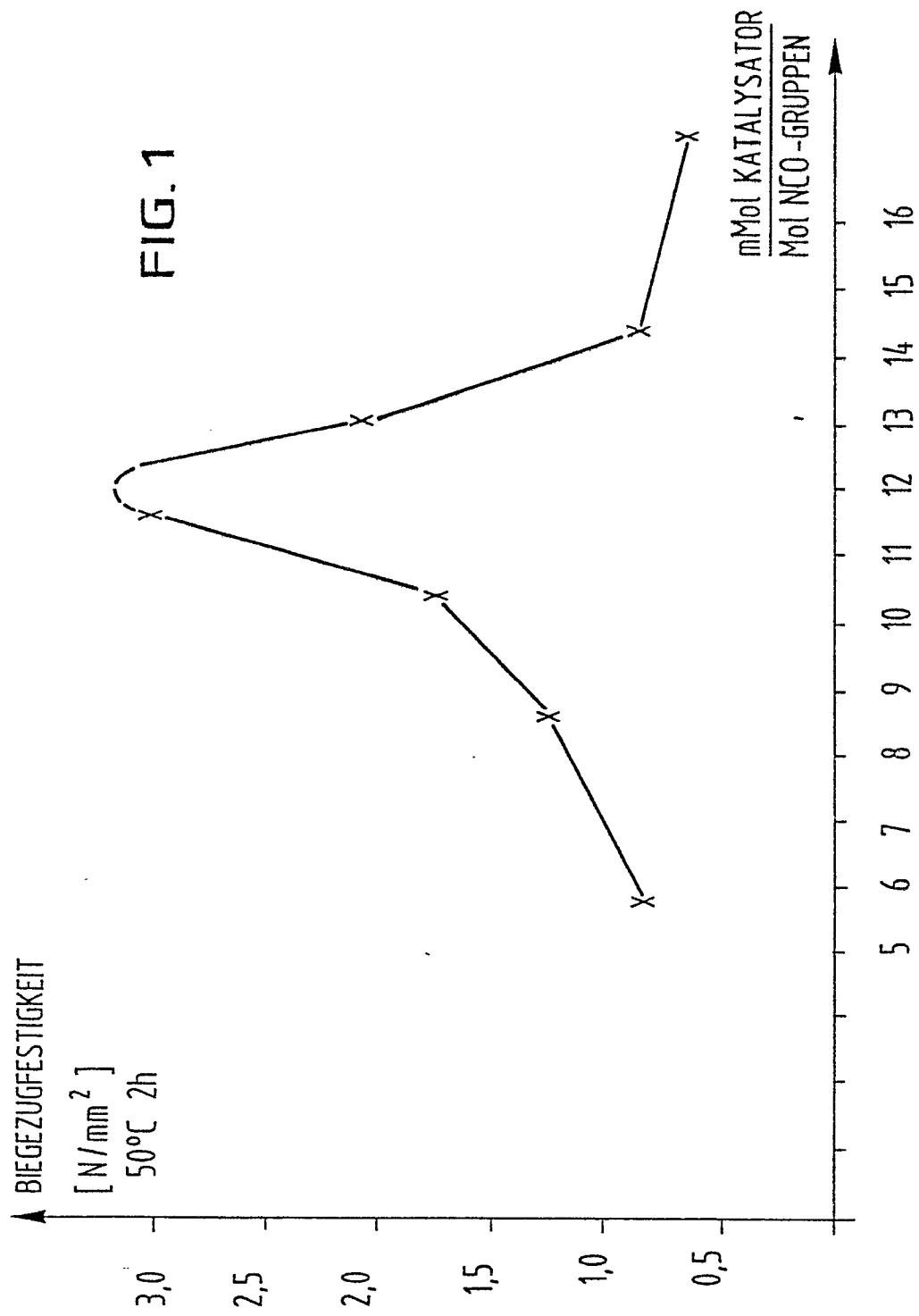
20

25

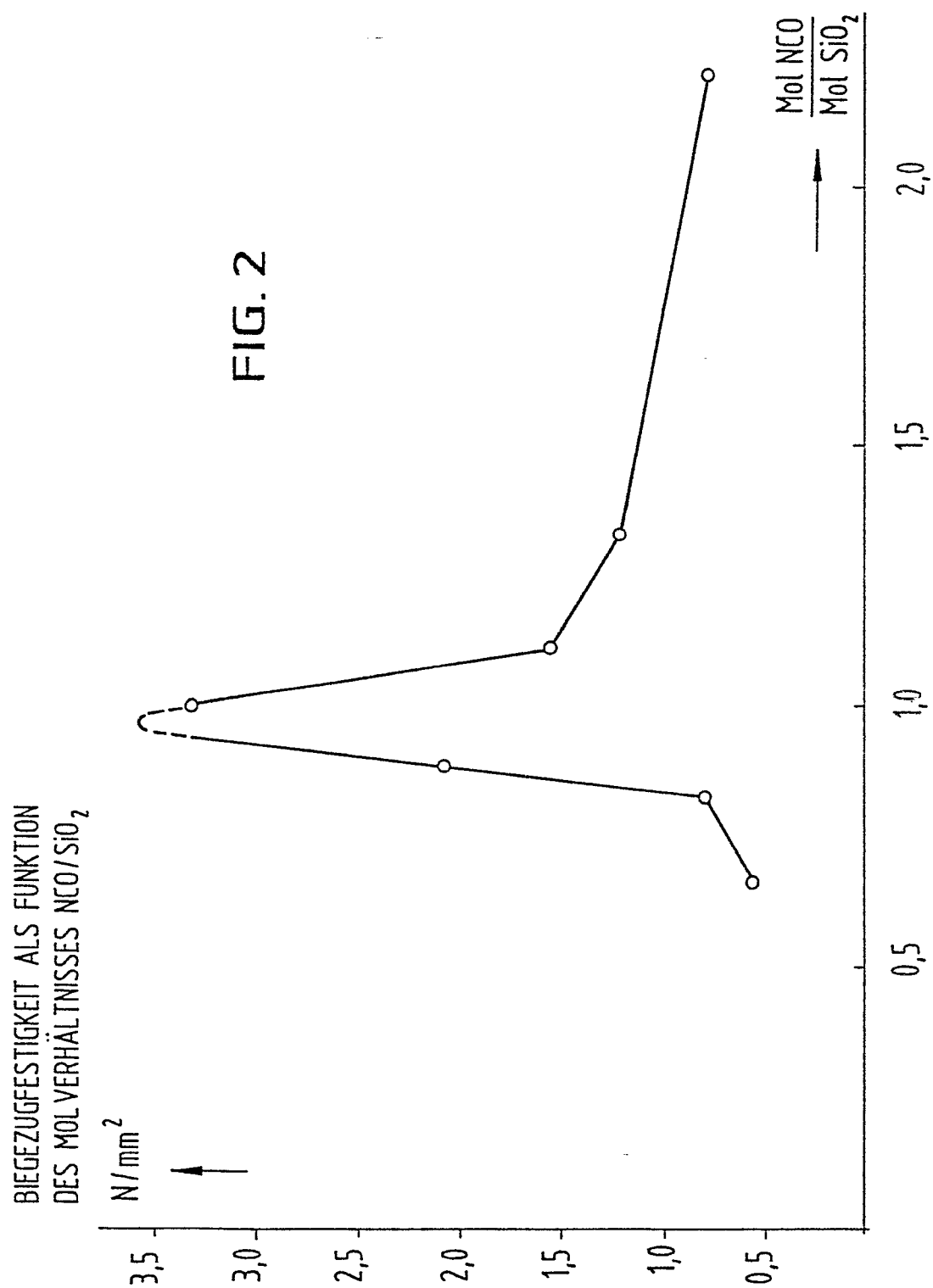
30

35

1/2



2/2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0167003

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 6957

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	FR-A-1 564 346 (CONTEKI DEVELOPMENTS LTD.) * Seite 1, Zeilen 16-36; Seite 2, Zeilen 19-39; Seite 3, Zeilen 15-32; Seite 8, Zeilen 1-5; Seite 13, Zusammenfassung, Punkt 1 * & DE - A - 1 770 384 (Kat. D)	1, 5, 7, 8	E 21 D 9/00 C 04 B 28/26 C 09 K 17/00 C 08 G 18/38 C 08 G 18/79 C 08 G 18/30 (C 04 B 28/26 C 04 B 24:28) //
Y	DE-A-2 542 279 (J. STEFFENS) * Ansprüche 1, 4, 6, 10; Seite 6, Absatz 3; Seite 8, Absatz 3; Seite 10, letzter Absatz - Seite 12, Absatz 2; Seite 20, Absatz 1 *	1, 5, 7, 8	
D, Y	DE-A-2 460 834 (CHEMIE-ANLAGENBAU BISCHOF SHEIM GmbH) * Ansprüche 1-4, 8-11; Seite 8, Absatz 3 - Seite 9, Absatz 2 *	1, 5, 7, 8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
D, A	DE-A-2 908 746 (BERGWERKSVERBAND GmbH) * Ansprüche 1-4 *	1	E 21 D C 04 B C 09 K C 08 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-10-1985	
		Prüfer VAN PUymbROECK M.A.	
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			